

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

CHIMIE. Les secrets de l'anis étoilé

Des données utiles se situent en fin de la partie chimie.

La partie 4 est indépendante des autres.

La badiane chinoise ou **anis étoilé** est le fruit du badanier de Chine. Il est utilisé dans la médecine traditionnelle chinoise. Il forme une étoile à huit branches très caractéristique, d'où le nom d'anis étoilé.

Le pastis est une boisson alcoolisée qui résulte de la **macération de plusieurs plantes dont la réglisse et l'anis étoilé**. Le goût anisé du pastis est dû à une molécule appelée anéthol et présente dans l'anis étoilé.

1- Extraction

L'anéthol est une molécule de formule brute $C_{10}H_{12}O$.

1.1- Calculer la masse molaire de l'anéthol.

1.2- À partir de 50 g d'anis étoilé, on récupère environ 1,9 mL d'huile essentielle de densité 0,88. L'anéthol est le principal constituant de cette huile essentielle. En négligeant les autres composants, déterminer le pourcentage massique de l'anéthol dans l'anis étoilé.

2- Identification

2.1- On rappelle qu'une insaturation peut correspondre à une liaison double ou à un cycle. Calculer le nombre d'insaturations de l'anéthol.

Le spectre RMN de l'anéthol est décrit ci-dessous :

Singulet intégrant pour 3 H vers 3,8 ppm

Doublet intégrant pour 3 H vers 1,9 ppm

Massif intégrant pour 4 H vers 7 ppm

Multiplet intégrant pour 1 H vers 5,5 ppm

Multiplet intégrant pour 1 H vers 6 ppm

- 2.2- La molécule d'anéthol possède un unique cycle disubstitué en 1,4. En déduire une formule plane possible pour l'anéthol. On attribuera les signaux de RMN aux groupes de protons correspondants.

On réalise une hydrogénation suffisamment poussée pour réduire toutes les doubles liaisons (appartenant à un cycle aromatique ou non) obtenir un composé de formule brute $C_{10}H_{20}O$. On obtient un mélange de deux stéréoisomères achiraux notés **H** et **H'**.

- 2.3- Donner une représentation de **H** et **H'**.

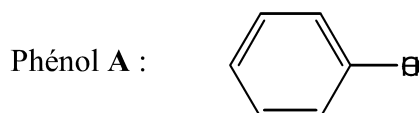
- 2.4- Représenter, en justifiant, la conformation la plus stable du stéréoisomère trans.

L'anéthol possède en réalité 2 stéréoisomères. Seul le stéréoisomère de configuration *E* a un goût anisé. L'autre stéréoisomère a un goût de foin.

- 2.5- Représenter le stéréoisomère présent dans l'anis étoilé.

3- Synthèse

L'extraction de l'anéthol à partir de l'anis n'est pas suffisante pour satisfaire la demande industrielle. On se propose d'en étudier la synthèse à partir du phénol **A**.



Les deux premières étapes de la synthèse consistent en une acylation de FRIEDEL et CRAFTS à l'aide du chlorure de propanoyle en présence de chlorure d'aluminium (III) $AlCl_3$ et en une réaction de WILLIAMSON avec l'iodométhane. On obtient le produit **B**.

- 3.1- Dans quel ordre faut-il réaliser ces deux étapes ? Justifier soigneusement.
- 3.2- Le phénol réagit en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium pour donner l'ion phénolate. Justifier la possibilité de la réaction.
- 3.3- Proposer un mécanisme pour l'acylation. Préciser le produit majoritairement obtenu. Justifier de manière détaillée son obtention préférentielle.

B est ensuite réduit en alcool **C**.

- 3.4- Proposer un réactif pour réaliser cette réduction.
- 3.5- Par quelle réaction peut-on passer de **C** à l'anéthol ? Proposer un mécanisme pour cette réaction et justifier l'obtention privilégiée du stéréoisomère intéressant.
- 3.6- Les deux stéréoisomères sont-ils *a priori* facilement séparables ? En présence de lumière, le stéréoisomère *E* s'isomériser facilement en stéréoisomère *Z*. Comment conserver le pastis qui contient de l'anéthol ?

4- Préparation d'un pastis

Lors de la fabrication du pastis, chaque plante et chaque épice macère séparément dans des cuves contenant de l'alcool de 30 à 96°. Certains arômes ne peuvent être extraits qu'avec des alcools très forts.

On rappelle que le degré alcoolique d'une solution (notée d°) est le volume (exprimée en millilitres) d'éthanol contenus dans 100 millilitres de cette solution à 20°C.

- 4.1- Il est impossible par distillation d'un mélange eau-alcool d'obtenir de l'alcool pur. Cette méthode permet néanmoins d'obtenir des solutions à fort degré alcoolique. Faire un schéma annoté d'un montage de distillation fractionnée.

On se propose de vérifier le degré alcoolique d'une solution servant à la préparation du pastis. Pour doser l'éthanol présent dans cette solution, on oxyde l'éthanol en acide éthanoïque à l'aide des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

- 4.2- Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Un des protocoles utilisés est donné ci-après :

Première phase :

Prélever 5,00 mL de la solution alcoolique diluée dix fois. Ajouter prudemment, en refroidissant le mélange, 5 mL d'acide sulfurique concentré et 50,00 mL d'une solution de dichromate de potassium $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Agiter pendant 20 minutes.

Seconde phase

L'excès de dichromate est dosé par une solution de sel de MOHR contenant des cations fer(II) à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter quelques gouttes de diphénylaminosulfonate de baryum.

On observe que la solution initialement violette passe au vert émeraude pour un volume de 5,70 mL.

- 4.3- Nommer l'appareil de verrerie avec lequel on prélève les 5 mL de solution alcoolique. Même question pour les 5 mL d'acide sulfurique. Justifier brièvement votre choix.
- 4.4- Pourquoi agite-t-on quelques minutes avant de passer à la seconde phase ?
- 4.5- Montrer par une équation de réaction que le dichromate donne de l'acide chromique H_2CrO_4 en milieu acide. Donner une représentation de LEWIS de l'acide chromique H_2CrO_4 et de l'ion hydrogénochromate HCrO_4^- . Préciser la géométrie de l'ion HCrO_4^- et commenter les longueurs de liaison Cr—O dans cette espèce.
- 4.6- Écrire la demi-équation redox pour l'indicateur coloré.
- 4.7- Justifier brièvement le fait que le diphénylaminosulfonate de baryum constitue un indicateur rédox convenable.
- 4.8- Calculer la quantité d'anions dichromate en excès, c'est-à-dire la quantité de dichromate n'ayant pas réagi avec l'éthanol. En déduire la quantité d'éthanol dosé.
- 4.9- Déterminer la concentration en alcool dans la solution testée. En déduire le degré alcoolique de cette solution.
- 4.10- Les composés contenant du chrome(VI) sont cancérigènes. Quelles précautions faut-il prendre lors de leur évacuation en fin de manipulations ?

Données :

Numéro atomique

Cr : Z = 24

O : Z = 8

Masses molaires en g.mol⁻¹

C : 12

H : 1

O : 16

Masse volumique de l'éthanol à 20°C : $\rho = 0,790 \text{ kg.L}^{-1}$

$(RT/F) \cdot \ln(x) \approx 0,06 \cdot \log(x)$ à 25 °C

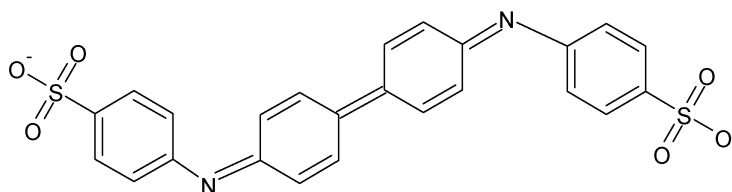
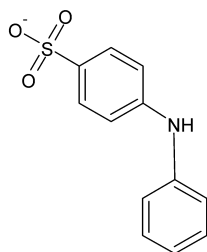
Potentiel standard d'oxydoréduction à 25°C :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 1,33 V

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,19 V

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique 0,68 V

Formes réduite et oxydée du diphenylaminosulfonate de baryum : $E^\circ = 0,85 \text{ V}$ au pH de l'expérience :



Données RMN :

	$\text{CH}_3\text{-C}$	$\text{CH}_3\text{-O}$	$\text{CH}_3\text{-C=C}$	Ar-H	$\text{CH}_2\text{=C}$	R-CH=C
δ (ppm)	0,9	3,3-4,0	1,5-1,9	6,0-8,5	4,5-5,5	4,8-6,0

Ar symbolise un cycle aromatique